

PAT-NO: JP403071559A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03071559 A

TITLE: ZINC ALKALINE BATTERY

PUBN-DATE: March 27, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TADA, KINYA

KURIMURA, MASAOKI

YANO, MUTSUMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SANYO ELECTRIC CO LTD

N/A

SANYO EKUSERU KK

N/A

APPL-NO: JP01209297

APPL-DATE: August 10, 1989

INT-CL (IPC): H01M004/62, H01M004/42

ABSTRACT:

PURPOSE: To enhance the corrosion resistance of negative electrode zinc by employing a specific polyoxyethylene fatty acid amid as the anticorrosive of the negative electrode active material of a battery that uses zinc as negative electrode active material and an alkaline aqueous solution as electrolyte.

CONSTITUTION: The positive electrode binding agent 5 of manganese dioxide, a separator 6 and a zinc electrode 7 are formed inside a positive electrode can 1. A current collecting bar 2 which electrically connects a negative electrode plate 2 and the negative electrode 7 via a gasket 3 is formed at the opening of

the can 1 and an alkaline aqueous solution is used as electrolyte. And the polyoxyethylene fatty acid amid expressed by the expression I is used as the anticorrosive of the negative electrode 7, whereby a battery is formed. The anticorrosive forms a film on the surface of the negative electrode 7 to interrupt the access of hydroxide ions that may cause anode reaction, and that of water molecules necessary for cathode reaction. The rate of amalgamation caused by corrosion of the zinc is reduced to enhance the corrosion resistance of the negative electrode zinc.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-71559

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>H 01 M 4/62  
4/42

識別記号

C

庁内整理番号

8222-5H  
8222-5H

⑬ 公開 平成3年(1991)3月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 亜鉛アルカリ電池

⑰ 特 願 平1-209297

⑱ 出 願 平1(1989)8月10日

⑲ 発 明 者 多 田 欣 也 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 栗 村 正 明 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋エクセル株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 矢 野 睦 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 三 洋 電 機 株 式 会 社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地  
 ⑲ 出 願 人 三 洋 エ ク セ ル 株 式 会 社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地  
 ⑲ 代 理 人 弁 理 士 中 島 司 朗

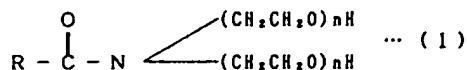
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

亜鉛アルカリ電池

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 負極活物質として亜鉛を用い、電解液としてアルカリ水溶液を用いる亜鉛アルカリ電池において、上記負極活物質の防食剤として、下記(1)式に示すポリオキシエチレン脂肪酸アミドが用いられることを特徴とする亜鉛アルカリ蓄電池。



(Rはアルキル基又は不飽和脂肪酸、nはオキシエチレン重合度を示す)

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、負極活物質として亜鉛、電解液としてアルカリ水溶液、正極活物質として二酸化マンガ、酸化銀、酸化水銀、或いは水酸化ニッケル等を用いた亜鉛アルカリ電池に関し、特に亜鉛負

極の亜化に用いる水銀量の低減を図りうる亜鉛アルカリ電池に関する。

## 従来の技術

この種の電池においては、電解液の反応性が高いため亜鉛と反応して腐食する。これを防止すべく従来は、7～10重量%程度の水銀を亜鉛に添加して、反応を抑制していた。しかし、近年水銀の人体への影響を鑑みて、水銀含有量を低減化するという社会的ニーズが高まってきた。そこで、水銀を少量使用するだけで充分な耐食性を確保すべく、種々の耐食性亜鉛合金が開発、提案されている。例えば、亜鉛中にインジウム、鉛、ガリウム、アルミニウムなどを添加した耐食性亜鉛合金が既に実用化され、耐食性の更なる向上を図るべく、インジウム、鉛等に加えてアルミニウム、必要に応じてガリウムを添加する耐食性亜鉛合金が検討されている。これらの耐食性亜鉛合金を用いた場合には、亜化率(負極亜鉛中の水銀の重量百分率)を減少させても耐食性が確保できる。例えば、インジウムと鉛とを添加した亜鉛合金の場合

で永化率3%,更に上記インジウム、鉛に加えて、アルミニウム、必要に応じてガリウムを添加した亜鉛合金では永化率1.5%程度でも、純亜鉛の場合の永化率7~10%に相当する耐食性が得られる。

ここで、永化率を低減させる方法としては、上記の如く負極に耐食性亜鉛合金を用いる他、防食剤を添加する方法がある。そして、これらを併用すれば、電池内の水銀含有量を極限にまで減少させることが可能となる。

#### 発明が解決しようとする課題

ところで、従来、上記防食剤としては、エチレングリコール等のグリコール類などが提案されており、これらの防食剤を電解液中に少量添加して亜鉛負極の防食を図っていた。

しかしながら、いずれの防食剤を用いた場合であっても顕著な防食効果は認められず、永化率を低減させるための有効な手段になっていないのが現状である。

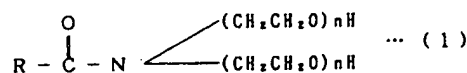
このため、電池の貯蔵中に亜鉛が電解液と反応

して水素ガスが発生し、電池内圧が上昇する。この結果、電解液が漏出したり、電池が変形し、著しい場合には電池が破裂することがある。しかも、亜鉛が腐食すれば電池容量が低下するため、長期間貯蔵後に電池性能が著しく劣化する等の課題を有していた。

本発明は上記従来の課題を考慮して、永化率を極力低減して低公害化を図りつつ亜鉛負極の耐食性を向上させることができる亜鉛アルカリ電池の提供を目的とするものである。

#### 課題を解決するための手段

本発明は上記目的を達成するために、負極活物質として亜鉛を用い、電解液としてアルカリ水溶液を用いる亜鉛アルカリ電池において、上記負極活物質の防食剤として、下記(1)式に示すポリオキシエチレン脂肪酸アミドが用いられることを特徴とする。

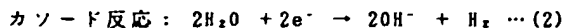
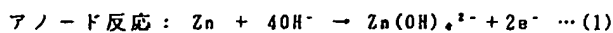


(Rはアルキル基又は不飽和脂肪酸、nはオキシエチレン重合度を示す)

#### 作 用

本発明で用いる防食剤の作用は定かではないが、以下のように推察される。

アルカリ電解液中における亜鉛の腐食反応は下記(1)(2)式で示される。



ところで、本発明の防食剤は負極表面に吸着されて被膜を形成するため、アノード反応の原因となる水酸イオンの亜鉛負極への接近が妨害されると共に、カソード反応に必要な水分子が亜鉛負極表面近傍に存在できなくなる。したがって、アノード反応とカソード反応とが起これなくなるため、亜鉛の腐食が抑制されることになる。

尚、防食剤が少量で亜鉛負極表面を完全に覆っていない状態でも、防食剤の亜鉛負極表面における吸着部分で亜鉛の腐食反応が抑制されるので亜鉛負極の総腐食量は減少する。

#### 実 施 例

##### (予備実験)

本発明及び従来例の亜鉛アルカリ電池に用いられる防食剤を用い、これら防食剤がアルカリ溶液中でどれほどの腐食抑制効果を有するかを調べたので、その結果を下記第1表(a)(b)に示す。尚、本発明の防食剤は電解液に対する溶解度が小さいため、アセトンなどの有機溶媒に所定量だけ溶解させ、この溶液に亜鉛粉を投入した後攪拌し、亜鉛表面に防食剤を塗布するという方法を用いた。

実験条件は、40重量%の水酸化カリウム水溶液(ZnOが飽和されている)5mlに、本発明の亜鉛アルカリ電池に用いられる防食剤又は従来例の亜鉛アルカリ電池に用いられる防食剤(ポリエチレングリコール)をそれぞれ亜鉛に対して0.5重量%相当塗布した永化亜鉛粉を10g投入し、しかる後60℃の温度下において15日間放置して発生した水素ガス量を測定した。この際、永化亜鉛粉の永化率は0.2%であり、粒度は20~200メッシュとした。

第 1 表 (a)

実験No	防 食 剤	水素発生量 ( $\mu\text{L/g}$ )
1	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{N} \begin{cases} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H} \end{cases}$	56
2	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}(=\text{O})-\text{N} \begin{cases} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H} \end{cases}$	53
3	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{N} \begin{cases} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H} \end{cases}$	45
4	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}-\text{C}(=\text{O})-\text{N} \begin{cases} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H} \end{cases}$	47
5	$\text{C}_{30}\text{H}_{61}-\text{C}(=\text{O})-\text{N} \begin{cases} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H} \end{cases}$	60
6	$\text{C}_{35}\text{H}_{71}-\text{C}(=\text{O})-\text{N} \begin{cases} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H} \end{cases}$	82
7	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{C}(=\text{O})-\text{N} \begin{cases} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H} \end{cases}$	40
8	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}-\text{C}(=\text{O})-\text{N} \begin{cases} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H} \end{cases}$	42
9	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{N} \begin{cases} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11}\text{H} \end{cases}$	50
10	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{N} \begin{cases} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{21}\text{H} \end{cases}$	44

第1表 (b)

実験No	防 食 剤	水素発生量 ( $\mu\text{L/g}$ )
11	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{N} \begin{cases} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{30}\text{H} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{31}\text{H} \end{cases}$	51
12	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{N} \begin{cases} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{35}\text{H} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{36}\text{H} \end{cases}$	86
13	ポリエチレングリコール	80
14	無 添 加	478
15	永化率1.5% (In0.02%, Pb0.05%, Al0.05% 含有)	50

注) No.1~No.14 についてはIn0.02%, Pb0.05%, Al0.05%含有している。  
(以下余白)

上記第1表 (a) (b) から明らかなように、  
防食剤としてポリオキシエチレン脂肪酸アミド  
(実験No 1~12) を用いると、水素ガス発生量  
が40~86  $\mu\text{L/g}$  であるのに対して、防食剤  
を添加しないものでは(実験No 14)では水素ガ  
ス発生量が478  $\mu\text{L/g}$  であることが認められ  
る。

特に、防食剤のRがアルキル基から成りその炭  
素数が1~30で、オキシエチレンの重合度 (  
n) が1~30のもの(実験No 1~5、9~1  
1) では水素ガス発生量が44~60  $\mu\text{L/g}$  で  
あり、従来より提案されている防食剤(ポリエ  
チレングリコール、実験No 13、水素ガス発生量:  
80  $\mu\text{L/g}$ ) よりガス発生量が少なく、永化率  
1.5%もの(実験No 15、水素ガス発生量: 5  
0  $\mu\text{L/g}$ ) と大きな差異がないことが認められ  
る。したがって、防食剤のRがアルキル基から成  
る場合にはその炭素数が1~30であることが望  
ましく、またオキシエチレンの重合度 (n) は1  
~30であることが望ましい。

また、防食剤のRがアルキル基ではなく不飽和脂肪酸からなるもの(実験№7, 8)でも水素ガス発生量が少なく(40.42 $\mu$ l/g)、乗化率1.5%ものと略同様であることが認められる。尚、この場合でもRの炭素数は1~30であることが望ましい。

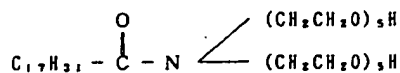
#### (実施例I)

次に、上記予備実験で得られた結果に基づいて代表的な防食剤を選び、これを第1図に示すR6形電池に適用した。

第1図において1は正極缶であり、この正極缶1内には二酸化マンガンを主体とする正極合剤5と、セパレータ6と、亜鉛負極7とが配設されている。また、上記正極缶1の開口部には封口ガスケット3を介して負極端子板2が取り付けられており、この負極端子板2は集電棒4を介して上記亜鉛負極7と電気的に接続されている。

ここで、上記亜鉛負極7は、20~200メッシュの乗化亜鉛合金粉(Inを0.02%、Pbを0.05%、Agを0.05%含有している)

防食剤として下記化学式で表されるポリオキシエチレン脂肪酸アミドを用いる他は、上記実施例Iと同様にして電池を作製した。



このようにして作製した電池を、以下(A<sub>1</sub>)電池と称する。

#### (比較例I)

防食剤としてポリエチレングリコールを用いる他は、上記実施例Iと同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下(B<sub>1</sub>)電池と称する。

#### (比較例II)

防食剤を添加しない他は、上記実施例Iと同様にして電池を作製した。

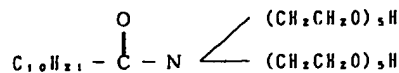
このようにして作製した電池を、以下(B<sub>2</sub>)電池と称する。

#### (比較例III)

防食剤を添加せず、且つ乗化率を1.5%とする他は、上記実施例Iと同様にして電池を作製し

を40重量%の水酸化カリウム水溶液(ZnOが飽和されている)中において、ポリアクリル酸でゲル化して作成した。

また、防食剤としては下記化学式で表されるポリオキシエチレン脂肪酸アミドを用い、この塩を亜鉛重量に対して0.5重量%相当だけ添加している。

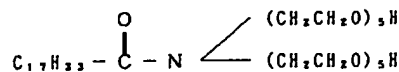


このようにして作製した電池を、以下(A<sub>2</sub>)

電池と称する。

#### (実施例II)

防食剤として下記化学式で表されるポリオキシエチレン脂肪酸アミドを用いる他は、上記実施例Iと同様にして電池を作製した。



このようにして作製した電池を、以下(A<sub>2</sub>)

電池と称する。

#### (実施例III)

た。

このようにして作製した電池を、以下(B<sub>3</sub>)電池と称する。

#### (実験I)

本発明の(A<sub>1</sub>)電池~(A<sub>3</sub>)電池及び比較例の(B<sub>1</sub>)電池~(B<sub>3</sub>)電池を60℃で1ヵ月貯蔵した後に、放電性能と、電池内ガス量と、漏液個数(目視判定)とを調べたので、その結果を下記第2表に示す。尚、放電性能は20℃の雰囲気下において、電池電圧が0.9V(抵抗:3.9 $\Omega$ )まで低下するまでの放電持続時間である。

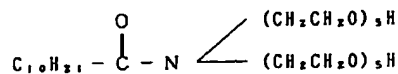
(以下余白)

第2表

電池の種類	永化率(%)	防食剤	放電持続時間(hr) n=3	電池内ガス量(cc) n=3	漏液個数 n=20
(A <sub>1</sub> )電池	0.2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_1\text{H}_{11}-\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H} \\ \diagdown (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H} \end{array} \end{array}$	5.31	0.82	0
(A <sub>2</sub> )電池	0.2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_1\text{H}_{13}-\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H} \\ \diagdown (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H} \end{array} \end{array}$	5.29	0.79	0
(A <sub>3</sub> )電池	0.2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_1\text{H}_{11}-\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H} \\ \diagdown (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H} \end{array} \end{array}$	5.36	0.80	0
(B <sub>1</sub> )電池	0.2	ポリエチレングリコール	4.70	1.80	18
(B <sub>2</sub> )電池	0.2	無添加	2.52	2.50	20
(B <sub>3</sub> )電池	1.5	無添加	5.30	1.00	0

その結果を第2図に示す。

尚、永化亜鉛合金粉末としては、Inを0.02%、Pb及びAlを各0.05%含有する亜鉛合金粉末(20~200メッシュ)をアルカリ溶液中で水銀滴下方法により0.2%の永化率で永化させたものを使用した。そして、実験方法としては、上記防食剤を上記永化亜鉛合金粉末に塗布した後10g秤取し、これを電解液(水酸化カリウムの40%水溶液(酸化亜鉛が飽和されている)5cc)中に浸漬し、60℃で15日間放置して、その間に発生した水素ガス量を測定することにより行った。



第2図から明らかなように、防食剤の濃度が約100ppm以上で顕著な効果が見られ、約1000ppm以上では非常に優れた効果が認められる。したがって、本発明の防食剤の適正濃度は約100ppm以上(望ましくは1000ppm以上)から飽和濃度以下であることが好ましい。

上記第2表より、防食剤としてポリオキシエチレン脂肪酸アミドを用いた本発明の(A<sub>1</sub>)電池~(A<sub>3</sub>)電池では、放電持続時間が5.29~5.36時間、電池内ガス量が0.79~0.82cc、漏液個数が0個であって、永化率1.5%の(B<sub>3</sub>)電池(放電持続時間:5.30時間、電池内ガス量:1.00、漏液個数:0個)と略同等の電池性能を有していることが認められる。これに対して、防食剤としてポリエチレングリコールを用いた比較例の(B<sub>1</sub>)電池、防食剤を添加しない(B<sub>2</sub>)電池ではそれぞれ、放電持続時間が4.70、2.52時間、電池内ガス量が1.80、2.50cc、漏液個数が18、20個であって、本発明の(A<sub>1</sub>)電池~(A<sub>3</sub>)電池と比べて性能が著しく低下していることが認められる。

#### (実験II)

防食剤として、下記化学式に示すポリオキシエチレン脂肪酸アミドを用い、電解液中の溶解濃度と永化亜鉛合金粉の腐食量との関係を調べたので、

尚、上記実施例においては負極活物質として耐食性亜鉛合金粉末を用いたが、純亜鉛や通常の亜鉛合金を用いた場合であっても永化率を低減することができる。但し、大幅に永化率の低減を図るためには耐蝕性亜鉛合金と上述した防食剤を併用することが効果的である。そして、この場合には低公害性を図るべく永化率は0.6%以下であることが望ましい。

#### 発明の効果

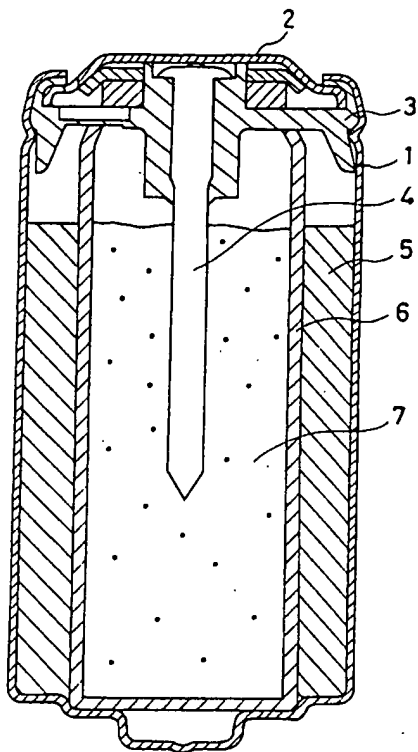
以上説明したように本発明によれば、永化率を極力低減して低公害化を図りつつ亜鉛負極の耐食性を向上させることができるという効果を奏する。

#### 4. 図面の簡単な説明

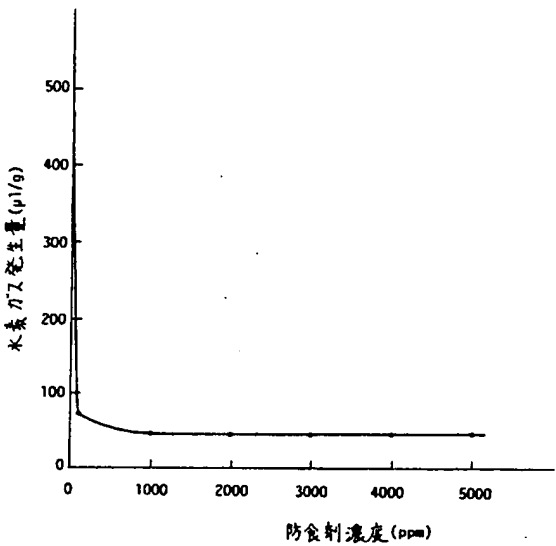
第1図は本発明のLR6型電池の断面図、第2図は防食剤濃度と水素ガス発生量との関係を示すグラフである。

1…正極缶、2…負極端子板、3…封口ガasket、4…集電棒、5…正極合剤、6…セパレータ、7…亜鉛負極。

第 1 図



第 2 図



BEST AVAILABLE COPY